

527843

Rec'd PCT/PTO 15 MAR 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年4月1日 (01.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/026964 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>:  
B41M 5/00, B41J 2/01, C09D 11/00

C09B 43/16,

(74) 代理人: 佐伯 憲生 (SAEKI,Norio); 〒103-0027 東京都  
中央区 日本橋三丁目 15番 2号 高愛ビル 9階 Tokyo  
(JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2002/009671

(22) 国際出願日: 2002年9月20日 (20.09.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

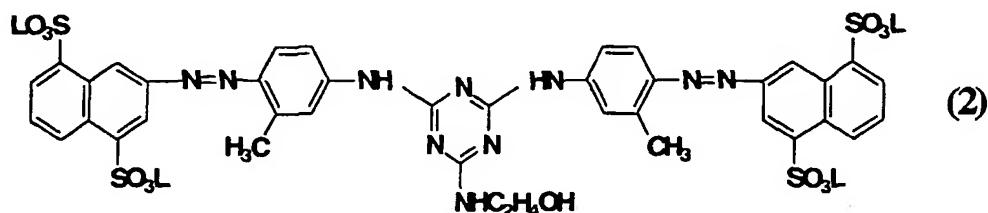
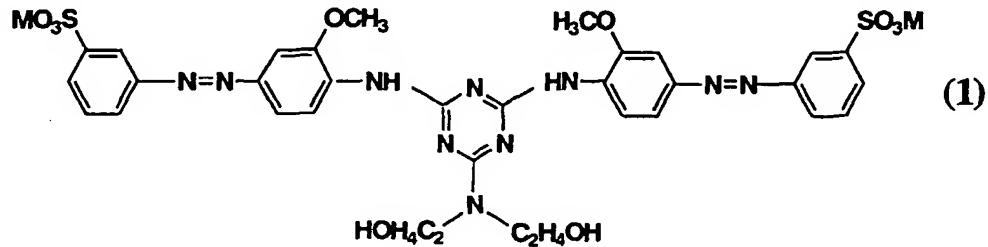
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本化薬  
株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA)  
[JP/JP]; 〒102-8172 東京都 千代田区 富士見一丁目  
11番 2号 Tokyo (JP).(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, SK, TR).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 北山 弘和 (KI-  
TAYAMA,Hiroyazu) [JP/JP]; 〒115-8588 東京都 北区  
志茂 3-43-19 日本化薬株式会社 機能化学品開  
発研究所内 Tokyo (JP). 白崎 康夫 (SHIRASAKI,Yasuo)  
[JP/JP]; 〒330-0826 埼玉県 さいたま市 南中野 61-7  
Saitama (JP).添付公開書類:  
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイドスノート」を参照。

(54) Title: DYE COMPOSITION, INK COMPOSITION, AND METHOD OF INK-JET RECORDING

(54) 発明の名称: 染料組成物、インク組成物及びインクジェット記録方法



(57) Abstract: A yellow dye composition, liquid dye composition, and ink composition which each contains compounds represented by the formulae (1) and (2): (1) (2) wherein M and L each represents hydrogen, an alkali metal, alkaline earth metal, cation of an organic amine, or ammonium ion. They have satisfactory long-term storage stability in an aqueous solution state having a dye concentration as high as 6 to 10%. They have a hue and brightness which are suitable for ink-jet recording, and are characterized by giving prints high in fastness regarding light resistance, etc.

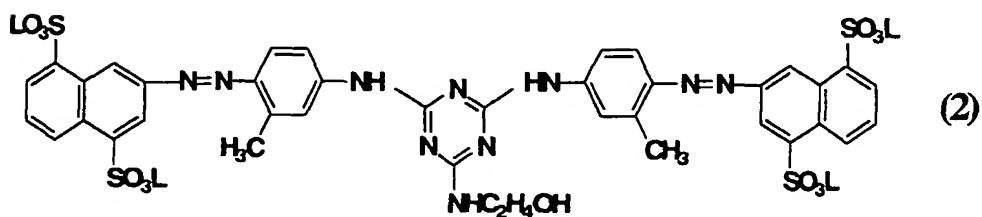
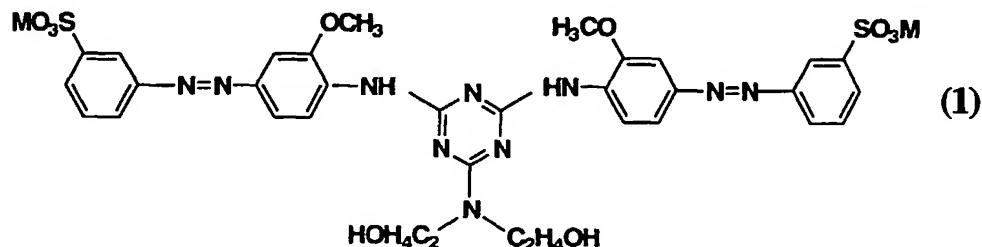
(統葉有)

WO 2004/026964 A1



(57) 要約:

本発明は下記式 (1) 及び (2)



(式中、M及びLは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、有機アミンのカチオン又はアンモニウムイオンをそれぞれ示す)で表される化合物を含有するイエロー染料組成物、染料液状組成物及びインク組成物に関するもので、色素濃度6～10%の高濃度水溶液での長期保存安定性がよく、かつ、インクジェット記録に適する色相と鮮明性を有し、更に記録物の耐光などの堅牢度も高い特徴を有する。

## 明 細 書

## 染料組成物、インク組成物及びインクジェット記録方法

## 技術分野

本発明は染料組成物、インク組成物及びそれを用いたインクジェット記録方法に関する。

## 背景技術

インクジェットプリンタによる記録方法としてはインクの各種吐出方式が開発されているが、いずれもインクの小滴を発生させ、これを種々の被記録材料（紙、フィルム、布帛等）に付着させ記録を行うものである。インクジェットプリンタによる記録方法は、記録ヘッドと被記録材料とが接触しない為、音の発生がなく静かであり、凹凸面、柔軟物質、壊れやすい製品等、場所を選ばず印字ができるという特長がある。またプリンタの小型化、高速化、カラー化が容易という特長の為、近年急速に普及し、今後も大きな伸長が期待されている。コンピュータのカラーディスプレイ上の画像又は文字情報をインクジェットプリンタにより、カラーで記録するには、一般にはイエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）、ブラック（K）の4色のインクによる減法混色で表現される。CRTディスプレイ等のレッド（R）、グリーン（G）、ブルー（B）による加法混色画像を出来るだけ忠実に減法混色画像により再現するには、使用する色素、中でもYMCのインクに使用される色素には出来るだけYMCそれぞれの標準に近い色相を有し、且つ鮮明であることが望まれる。又、インク組成物は長期の保存に対し安定であり、又プリントした画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐光性等の堅牢度に優れていることが求められる。

インクジェットプリンタの用途はOA用小型プリンタから産業用の大型プリンタまで拡大されており、耐水性及び耐光性等の堅牢性がこれまで以上に求められている。耐水性についてはカチオン系ポリマー、多孔質シリカ、アルミナゾル、

特殊セラミックスなどのインク中の色素を吸着し得る無機又は有機の微粒子をPVA樹脂などとともに紙の表面にコーティングすることにより大幅に改良されつつある。既にインクジェットプリント用の各種コート紙が市販されている。

インクジェット記録用水性インクに用いられるイエローの色素骨格としてはアゾ系が代表的である。しかし現在使用されているアゾ系については色相及び耐水性は良いものがあるが、耐光性が一般的に劣る。特に銅フタロシアニン系に代表されるシアン染料等の染料に比べ耐光性は劣る水準である。また現在使用されているイエロー色素は、色相、鮮明性、耐光性、耐水性、耐湿性及び溶解安定性のすべてを満足させるものは得られていない。

また、インクジェット用インク調製用に提供される染料は、インク調製が容易なように10質量%前後という比較的高濃度の水溶液状で提供されている。そのため、そのような高濃度染料水溶液における長期保存安定性が重要になってきている。

本発明で使用する式(1)の化合物は特公昭55-11708にその製法が記載され、紙、パルプの染色に適し、耐光性に優れた黄色染料として公知であるがインクジェット記録用の染料としては知られていない。そして本発明者らの検討によればインクジェット用に無機塩含量を減らして使用した場合においても、耐光性、耐湿性等の堅牢度にやや不満があり、更に、高濃度染料水溶液での長期保存安定性に欠けるという問題がある。また、式(2)の化合物は、C. I. Direct Yellow 86として知られており、そのナトリウム塩含量を高め、無機塩含量を減じた染料がインクジェット記録用に適することは特公平3-6193号公報に記載されている。この染料は鮮明性、堅牢度等の点で非常に優れているが、色相が赤味でJNCの標準イエローから大きく離れている点及び高濃度染料水溶液での安定性が著しく悪い点で大きな問題がある。

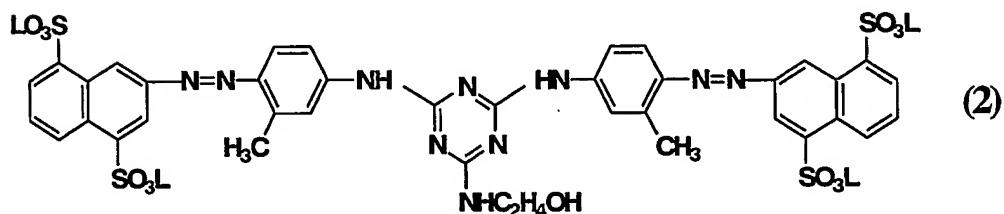
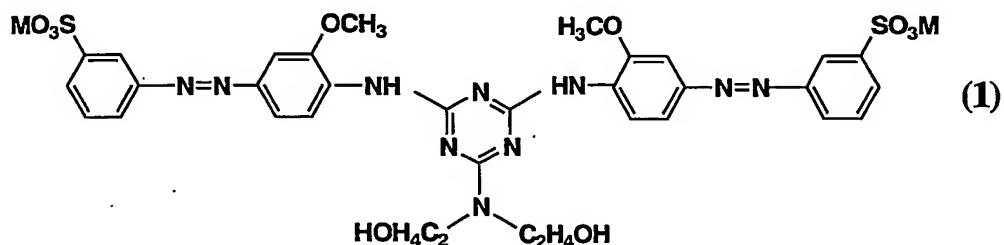
従って、本発明は、高濃度染料水溶液での長期保存安定性に優れ、インクジェット記録に適する色相と鮮明性を有し、かつ記録物の堅牢度が高いイエロー色素を提供することを目的とするものである。

## 発明の開示

本発明者らは前記した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。即ち、後記式（1）及び（2）の2者の化合物は前記したようにいずれも単独では高濃度染料水溶液での保存安定性が悪いにもかかわらず、意外にも両者の混合物からなるイエロー色素は高濃度染料水溶液での長期保存安定性に優れ、インクジェット記録に適する色相と鮮明性を有し、かつ記録物の堅牢度が高いことを見いだし、本発明を完成したものである。

より詳しくは、本発明は、

（1）下記式（1）及び（2）



（上記式中、M及びLは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、有機アミンのカチオン又はアンモニウムイオンをそれぞれ示す。）

で表される化合物又はその塩を含有する染料組成物、

（2）式（1）で表される化合物を90～20質量%、式（2）で表される化合物を10～80質量%含有する染料組成物、

（3）染料組成物中の無機塩含有量が1%以下である上記（1）又は（2）に記載の染料組成物。

（4）上記（1）又は（2）に記載の染料組成物をpH6～10の範囲で色素成分6～15質量%の水溶液に調整した染料液状組成物、

（5）上記（3）に記載の染料組成物をpH6～10の範囲で色素成分6～15質量%の水溶液に調整した染料液状組成物、

(6) 色素成分として上記（1）～（3）のいずれか一項に記載の染料組成物を含有することを特徴とする水性インク組成物、

(7) 水及び有機溶剤を含有する上記（6）に記載の水性インク組成物、

(8) 上記（1）～（3）のいずれか一項に記載の染料組成物を色素成分で0.1～20質量%、水溶性有機溶剤を5～60質量%、インク調製剤を0～10質量%及び残部水からなる水性インク組成物、

(9) インクジェット記録用である上記（6）～（8）に記載の水性インク組成物、

(10) インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクとして上記（6）～（8）のいずれか一項に記載の水性インク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法、

(11) 被記録材が情報伝達用シートである上記（10）に記載のインクジェット記録方法、

(12) 上記（6）ないし（8）のいずれか一項に記載の水性インク組成物を含む容器が装填されたインクジェットプリンタ、  
に関するものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の染料組成物及び水性インク組成物中の色素混合物は、前記式（1）及び（2）の化合物を混合することによって得られる。式（1）の化合物と式（2）の化合物の混合割合は本発明の目的を達成する限りいかなる割合でもよいが、質量比において、通常99：1から1：99、好ましくは90：10から20：80、更に好ましくは80：20から40：60である。

なお本発明で使用する式（1）の化合物は特公昭55-11708号公報に記載された方法によって製造することができる。又式（2）の化合物はC. I. D i r e c t Y e l l o w 8 6として知られている。また、以下、本明細書において割合、部、%等は特に断りがない限り、質量割合、質量部、質量%等を意味するものとする。

また、前記式（1）及び（2）において、M及びLはそれぞれ水素原子、アル

カリ金属、アルカリ土類金属、有機アミンのカチオン又はアンモニウムイオンである。アルカリ金属としては、例えばナトリウム、カリウム、リチウム等が挙げられる。アルカリ土類金属としては、例えばカルシウム、マグネシウム等が挙げられる。有機アミンとしてはモノ、ジ又はトリアルキルアミン又はモノ、ジ又はトリアルカノールアミン等が挙げられる。該アルキルアミン又はアルカノールアミンにおけるアルキルは好ましくは炭素数1～10、より好ましくは1～6程度である。具体的には例えばメチルアミン、エチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等が挙げられる。好ましいM及びLとしては、水素原子、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属、アンモニウムイオン、モノエタノールアミンイオン、ジエタゾールアミンイオン、トリエタノールアミンイオン、モノイソプロパノールアミンイオン、ジイソプロパノールアミンイオン、トリイソプロパノールアミンイオン等のアルカノールアミンイオン等が挙げられる。また、それらの塩は例えば、ナトリウム塩の場合、反応液に食塩を加えて、塩析、濾過することによりナトリウム塩が得られる。更にナトリウム塩を水に溶解し、酸を加えて酸性で結晶を析出させた後、濾過し、遊離酸の形で色素のケーキを得る。次いで、その遊離酸の形の色素を水に溶解又は懸濁し、目的の塩に対応する塩基、例えばアミン類、Na以外のアルカリ金属化合物等を添加、溶解することにより各々の塩の溶液が得られる。この溶液から、それぞれの塩を、常法により、析出、濾過、乾燥することにより、ナトリウム塩以外の塩を得ることが出来る。

本発明の染料組成物は前記式(1)及び(2)の化合物を含む組成物であれば特に制限は無いが通常両者を水に溶解した染料液状組成物として使用される。また水性インク組成物は、前記式(1)及び(2)の化合物を、必要に応じてインク調製剤などと共に、水又は水性溶媒(後記する水溶性有機溶剤を含有する水)に溶解したものである。この水性インク組成物をインクジェットプリンタ用のインクとして使用する場合、式(1)及び(2)の化合物は金属陽イオンの塩化物、硫酸塩等の無機物の含有量が少ないもの、例えば色素混合物中に1%以下のものが好ましい。さらに詳しくは、その含有量の目安が例えば、塩化ナトリウムと硫

酸ナトリウムの総含有量として、色素混合物中に1%以下であることが好ましい。

0. 5%以下がさらに好ましい。

無機塩の含有量は、例えばC<sup>1-</sup>及びS O<sub>4</sub><sup>2-</sup>はイオンクロマトグラフ法、重金属類は原子吸光法又はI C P (Inductively Coupled Plasma) 発光分析法で、C a<sup>2+</sup>及びM g<sup>2+</sup>についてはイオンクロマトグラフ法、原子吸光法、I C P 発光分析法にて測定される。

また、本発明の染料液状組成物は、本発明の色素成分をpH 6～11、好ましくはpH 7以上、より好ましくは8以上、更に好ましくは8.5以上で、かつpH 10以下の範囲で、6～15%、好ましくは8～15%、更に好ましくは9～12%の水溶液に調整したものであり、0℃～15℃で長時間（1ヶ月以上）沈殿が生じることがない。従って、インクジェット用インクの高濃度染料原体として適する。

本発明のインク組成物用に、より無機塩含量の少ない色素とするには、必要に応じて、例えば逆浸透膜による通常の方法又は本発明の色素成分（本発明の化合物又は色素混合物）の乾燥品あるいはウェットケーキ、好ましくはウェットケーキを、溶媒中、例えば含水低級アルコール好ましくはメタノール及び水の混合溶媒中で攪拌処理し、次いで濾過、乾燥する方法で脱塩処理すればよい。

本発明の水性インク組成物は、前記の色素成分を水又は水性溶媒に溶解したものである。インクのpHは6～11程度が好ましい。この水性インク組成物をインクジェット記録用プリンタで使用する場合、色素成分としては前記した通り金属陽イオンの塩化物、硫酸塩等の無機塩の含有量が少ないものを用いるのが好ましい。

本発明の水性インク組成物は水を媒体として調製され、色素成分は該水性インク組成物中に、好ましくは0.1～20%、より好ましくは0.5～10%、更に好ましくは1～8%程度含有される。本発明の水性インク組成物にはさらに水溶性有機溶剤を約60%以下、好ましくは約50%以下、より好ましくは約40%以下、更に好ましくは約30%以下含有していてもよく、下限は0%でもよいが、一般的には約5%以上であり、より好ましくは10%以上であり、10～30%がもっとも好ましい。また本発明の水性インク組成物はインク調製剤を0～

10%程度、好ましくは5%以下含有していても良い。以上の成分以外の残部は水である。

水溶性有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルカノール；N, N-ジメチルホルムアミド又はN, N-ジメチルアセトアミド等の低級カルボン酸'（モノ又はジ）低級アルキルアミド；N-メチルピロリジン-2-オン等のラクタム類、好ましくは4員環ないし8員環のラクタム類；1, 3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン又は1, 3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の環式尿素好ましくは5ないし6員環の環式尿素；アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等の直鎖の炭素鎖の長さが炭素数4ないし7のケトン又はケトアルコール；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル、好ましくは5ないし6員環の環状エーテル；エチレングリコール、1, 2-又は1, 3-プロピレングリコール、1, 2-又は1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のC<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>アルキレン単位を有するモノー、オリゴー又はポリアルキレングリコール又はチオグリコール；グリセリン、ヘキサン-1. 2. 6-トリオール等のポリオール（好ましくは炭素鎖の炭素数が3ないし6のトリオール）；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコール（好ましくはエチレングリコールもしくはポリエチレングリコール）のC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルエーテル； $\gamma$ -ブチロラクトン又はジメチルスルホキシド等があげられる。これらの水溶性有機溶剤の中には染料溶解剤としての機能を有するものもある。

これらの水溶性有機溶剤は2種以上併用しても良い。これらのうち、好ましいものとしては、例えばN-メチルピロリジン-2-オン、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のモノ又はポリアルコール、C<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>アルキレン単位を有するモノ、ジ又はトリアルキレン

グリコール（好ましくはモノ、ジ又はトリエチレングリコール、ジプロピレングリコール）、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、特に、N-メチルピロリジン-2-オン、イソプロパノール、ジエチレングリコール、グリセリン、ジメチルスルホキシドなどの使用が好ましい。

インク調製剤としては、上記の水、色素成分及び水性有機溶媒以外のインクの調製に使用される全ての成分が挙げられ、例えば防腐防黴剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、染料溶解剤、水溶性高分子化合物、界面活性剤などがあげられる。防腐防黴剤としては、例えばデヒドロ酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム等があげられる。pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずに、インクのpHを6～11の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。その例として、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。キレート試薬としては、例えばエチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラシル二酢酸ナトリウムなどがあげられる。防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグルコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライド、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライドなどがあげられる。キレート試薬としては、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ウラシル二酢酸ナトリウムなどがあげられる。水溶性紫外線吸収剤としては、例えばスルホン化されたベンゾフェノン、スルホン化されたベンゾトリアゾールなどがあげられ、水溶性高分子化合物としては、例えばポリビニルアルコール、ポリアミン、ポリイミンなどがあげられる。また、染料溶解剤としては、例えばε-カプロラクタム、尿素、エチレンカーボネートなどがあげられ、界面活性剤としては例えば、通常のアニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤があげられる。

本発明のインク組成物は、蒸留水等不純物を含有しない水に、本発明の色素及び必要により、上記水溶性有機溶剤、インク調製剤等を添加混合することにより調製される。また、水と上記水溶性有機溶剤、インク調製剤等との混合物に本発明の染料を添加、溶解してもよい。また必要ならインク組成物を得た後で濾過を行い、狭雑物を除去してもよい。

本発明のインクジェット記録方法において使用される被記録材の具体例としては例えば紙、フィルム等の情報伝達用シートが挙げられる。

情報伝達用シートについては、表面処理されたもの、具体的にはこれらの基材にインク受容層を設けたものが好ましい。インク受容層には、例えば上記基材にカチオン系ポリマーを含浸あるいは塗工することにより、また多孔質シリカ、アルミナゾルや特殊セラミックス等のインク中の色素を吸収し得る無機微粒子をポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の親水性ポリマーと共に上記基材表面に塗工することにより設けられる。このようなインク受容層を設けたものは通常インクジェット専用紙（フィルム）、光沢紙（フィルム）等と呼ばれ、例えばピクトリコ（旭硝子（株）製）、カラーBJペーパー、カラーBJフォトフィルムシート、プロフェッショナルフォトペーパー（いずれもキャノン（株）製）、カラーイメージジェット用紙（シャープ（株）製）、スーパーファイン専用光沢フィルム、PM写真用紙（エプソン（株）製）、ピクタファイン（日立マクセル（株）製）等として市販されている。なお、普通紙にも利用できることはもちろんである。

本発明のインクジェット記録方法で、被記録材に記録するには、例えば上記の水性インク組成物（イエロー）を含有する容器をインクジェットプリンタにセットし、通常の方法で前記したような被記録材に記録すればよい。インクジェットプリンタとしては、例えば機械的振動を利用したピエゾ方式のプリンタや加熱により生ずる泡を利用したバブルジェット（登録商標）方式のプリンタ等があげられる。

本発明のインクジェット記録方法では、上記の水性インク組成物（イエロー）はマゼンタインク組成物、シアンインク組成物、必要に応じ、ブラックインク組成物と併用される。

本発明の水性インク組成物は、鮮明で、彩度が高いイエロー色であり、他のマゼンタ、シアンのインクと共に用いることで、広い可視領域の色調を色出しすることができ、かつ耐光性及び耐水性の優れた既存のマゼンタ、シアン、ブラックと共に用いることで耐光性及び耐水性に優れた記録物を得ることができる。

### 実施例

以下に本発明を更に実施例により具体的に説明する。尚、本文中「部」及び「%」とあるのは、特別の記載のない限り質量基準である。

#### 実施例 1

実施例で用いる前記式（1）染料（M=N a）及び（2）の染料（L=N a）は各々逆浸透膜（帝人（株）社製）を用いて脱塩処理を行い無機物の含有量を少なくし、熱風乾燥機にて乾燥した。式（1）及び（2）の無機塩含有量を以下に示す。

式（1）染料の無機塩含有量：0.1%以下（NaCl:813 ppm, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:173 ppm）

式（2）染料の無機塩含有量：0.5%以下（NaCl:3600 ppm, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:1270 ppm）

#### 実施例 2

次に実施例1の脱塩処理を行った式（1）及び（2）の染料をそれぞれ①8:2、②7:3、③6:4、④5:5に配合し、苛性ソーダでpH9に調製し、10%染料水溶液を作った。

また比較例として式（1）の化合物（比較例1）及び式（2）の化合物（比較例2）を各々pH9で10%染料水溶液を作った。

ここで、①～④それぞれの10%水溶液の調整の方法を説明する。

まず、実施例1で得られた無機物の含有量を少なくした式（1）の化合物を無機分、水分を求め、それを差し引いて10%水溶液に調整した。その液を1g秤量し500mlのメスフラスコで調整し更にそれを10mlメスピペットで採取し、100mlのメスフラスコで調整するという2段階希釈を行った後、吸光度

を測定し、あらかじめ 10% 水溶液での吸光度を求めた。以後逆浸透膜による脱塩処理後の高濃度溶液を用いて、同じ希釀方法において先に求めた値になるよう濃度調節したものを 10% 水溶液とした。

尚、吸光度の測定条件は、D 65 光源、2° 視野、透過光路長 10 mm である。

式 (2) の化合物も同様である。

こうして、式 (1) 及び式 (2) の 10% 水溶液をそれぞれ作製し、それぞれの 10% 水溶液を ① 8 : 2、② 7 : 3、③ 6 : 4、④ 5 : 5 に配合した後、pH 9 に調整し本発明の染料液状組成物を調整した。また比較例用には、上述した式 (1) 又は式 (2) の 10% 水溶液を単独で各々 pH 9 に調整したものである。

### 実施例 3

実施例 2 で作製した染料液状組成物を 0°C と 15°C で各々放置し、沈殿析出の有無を観察した。1 か月後の結果を表 1 に記載した。

表 1

式 (1) : 式 (2)		0°C で放置	15°C で放置
①	8 : 2	1 ヶ月後沈殿析出無	1 ヶ月後沈殿析出無
②	7 : 3	1 ヶ月後沈殿析出無	1 ヶ月後沈殿析出無
③	6 : 4	1 ヶ月後沈殿析出無	1 ヶ月後沈殿析出無
④	5 : 5	1 ヶ月後沈殿析出無	1 ヶ月後沈殿析出無
比較例 1	10 : 0	20 日後沈殿析出	1 ヶ月後沈殿析出無
比較例 2	0 : 10	3 日後沈殿析出	7 日後沈殿析出

更に 1 年間試験を続行したところ、①から④のすべてにおいて沈殿は析出しなかった。

表 1 の結果より式 (1) 及び (2) の化合物を配合した染料組成物は 0 ~ 15 °C の間で放置したとき沈殿の析出や異物の発生がなく長時間非常に安定であることがわかる。

## 実施例 4

## (A) インクの調製

下記組成の液体を調製し、0.45 μmのメンプランフィルターで濾過することにより各インクジェット用水性インク組成物を得た。また水はイオン交換水を使用した。尚、インク組成物のpHがpH=8~10、総量100部になるよう水、苛性ソーダを加えた。

表2

上記実施例2で得られた染料（色素成分）（固体換算）	2.0部
イオン交換水+苛性ソーダ	79.0部
グリセリン	5.0部
尿素	5.0部
N-メチル-2-ピロリドン	4.0部
I P A (イソプロパノール)	3.0部
ブチルカルビトール	2.0部
計	100.0部

## (B) インクジェットプリント

インクジェットプリンタ（商品名 NEC社PICTY80L）を用いて、普通紙（プリンタペーパーA4 TLB5A4S（キャノン社製））、光沢紙A（プロフェッショナルフォトペーパーPR-101（キャノン社製））、光沢紙B（PM写真用紙KA420PSK（エプソン社製））の3種の被記録材料にインクジェット記録を行った。本発明の水性イエローインク組成物の記録画像の色相、鮮明性、耐光性及び耐水試験結果を表3に示す。

比較対象として前記式（1）及び（2）の染料の各々のインク組成物（式（1）が比較例1、式（2）が比較例2）と実際にインクジェット用イエロー色素として用いられているC.I. Direct Yellow 132（比較例3）を同様のインク組成で調整したインク組成物の記録画像の色相、鮮明性、耐光性及び耐水性試験結果を表

3に示す。また、本発明イエローインクの色相及び鮮明性の比較としてJ N C (社団法人 日本印刷産業機械工業) のJ A P A N C o l o rの標準イエローのカラーサンプルの色相及び鮮明性を表3に示す(紙はJapan Color Standard Paper)。

### (C) 記録画像の評価

#### 1 色相評価

記録画像の色相、鮮明性: 記録紙をG R E T A G S P M 5 0 (G R E T A G (株) 製) を用いて測色し、 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  値を算出。色相はJ N CのJ A P A N C o l o rの標準イエローのカラーサンプルとの比較、鮮明性は $C^* = ((a^*)^2 + (b^*)^2)^{1/2}$ で評価した。

#### 2 耐光試験

カーボンアークフェードメーター(スガ試験機社製)を用い、記録画像に40時間照射した。判定級は、J I S L-0841に規定されたブルースケールの等級に準じて判定するとともに、上記の測色システムを用いて試験前後の色差( $\Delta E$ )を測定した。

#### 3 耐水試験

水を張ったビーカー中に記録紙を入れ、2分間攪拌した後取り出し風乾し、試験前後の変化をJ I S変褪色グレースケールで判定するとともに、上記の測色システムを用いて試験前後の色差を測定した。

#### 4 耐湿試験

光沢紙A及びBの試験片を恒温恒湿器(応用技研産業(株)製)を用いて60°C、90%RHで20時間放置し、試験前後の染料のにじみを目視により判定した。

- 染料のにじみが小さい。
- △ 染料のにじみがやや大きい。
- × 染料のにじみが大きい。

表 3

	色相			鮮明性	耐光性	耐水性	耐湿性
	L*	a*	b*	(C*)	判定値(ΔE)	判定値(ΔE)	
<b>① (式 (1) : 式 (2) = 8 : 2)</b>							
普通紙	87.5	3.5	70.3	70.4	2級(23.2)	3級(14.2)	—
光沢紙A	90.7	-2.4	90.1	90.1	3-4級(13.5)	5級(1.4)	○
光沢紙B	89.5	-3.3	92.1	92.2	3級(19.9)	5級(2.7)	○
<b>② (式 (1) : 式 (2) = 7 : 3)</b>							
普通紙	85.9	4.3	70.6	70.7	3級(20.4)	4級(7.0)	—
光沢紙A	90.4	-0.9	90.5	90.5	4級(9.6)	5級(0.7)	○
光沢紙B	89.0	-1.8	94.3	94.3	3-4級(15.1)	5級(1.7)	○
<b>③ (式 (1) : 式 (2) = 6 : 4)</b>							
普通紙	86.0	5.3	71.0	71.2	3級(19.8)	4級(9.3)	—
光沢紙A	89.8	0.1	88.8	88.8	5級(5.6)	5級(1.0)	○
光沢紙B	88.9	-1.6	91.3	91.3	4級(11.7)	5級(2.7)	○
<b>④ (式 (1) : 式 (2) = 5 : 5)</b>							
普通紙	85.2	8.5	76.5	77.0	3級(18.8)	3級(11.8)	—
光沢紙A	89.2	2.5	97.8	97.8	5級(5.5)	5級(1.9)	○
光沢紙B	88.3	0.5	97.4	97.4	4級(11.5)	5級(2.1)	○

表 3 続き	色相			鮮明性	耐光性	耐水性	耐湿性
	L*	a*	b*	(C*)	判定値(ΔE)	判定値(ΔE)	

## 比較例 1 (式 (1) 単独)

普通紙	88.1	2.4	70.5	70.5	2級(27.7)	3級(10.8)	—
光沢紙A	91.1	-2.9	94.3	94.3	3-4級(13.8)	5級(0.9)	○
光沢紙B	89.9	-4.1	97.2	97.2	2級(27.7)	5級(2.2)	△

## 比較例 2 (式 (2) 単独)

普通紙	84.6	13.2	75.1	76.3	3-4級(12.5)	4級(8.9)	—
光沢紙A	87.7	7.2	99.8	100.0	5級(4.6)	5級(1.5)	○
光沢紙B	86.8	5.1	100.0	100.1	5級(3.3)	5級(2.2)	○

## 比較例 3 (C. I. Direct Yellow 132)

普通紙	88.2	2.4	58.7	58.7	1級(42.6)	1級(42.9)	—
光沢紙A	91.6	-4.4	82.6	82.7	1級(28.5)	4級(5.4)	△
光沢紙B	90.5	-5.8	84.3	84.5	1級(34.0)	5級(4.8)	×
JNC標準イエロー	86.5	-6.6	91.1	91.3	—	—	—

表 3 から、比較例 2 で示した式 (2) を用いたインク組成物は耐光性及び耐水性は良好なもののが赤味であり J N C の標準イエローから大きくかけ離れている。しかし今回式 (1) を配合した本発明のインク組成物では明らかに J N C の標準イエローの色相に近似しており、インクジェット用イエローインクとして適していることがわかる。

表 3 より、本発明の染料組成物を用いたインクは、普通紙や光沢紙での耐水性が良好で、特に光沢紙における耐水性は極めて良好である。又、耐光性も比較例 1 で示した式 (1) と比べると式 (1) に式 (2) を配合した本発明インク組

成物は向上が見られる。そして一般的にインクジェット用イエローとして使用されている比較例3のインクと比べても耐水性、耐湿性及び耐光性が非常に優れている。

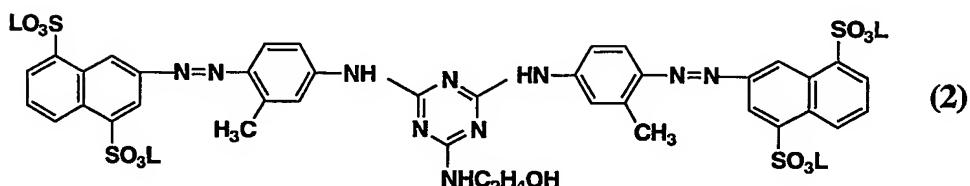
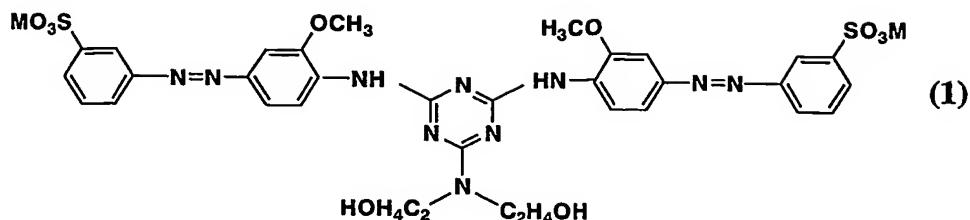
以上のことから本発明染料組成物を用いたイエローインクは使用用途の範囲が広い非常に優れたインクジェット用イエローインクの作製が可能である。

### 産業上の利用可能性

本発明の染料組成物は極めて水溶解性に優れ、また比較的高濃度で作製した染料組成物であっても0～15%という厳しい条件下での放置で長時間沈殿や異物が発生しない。そしてインク組成物製造過程でのメンプランフィルターに対するろ過性が良好という特徴を有し、インクジェット用色素として高濃度のインク作製が可能である。さらに、カラーバリューも高い。又、この染料組成物を使用した本発明のインク組成物も長期間保存後の結晶析出、物性変化、色変化等もなく、貯蔵安定性が良好である。又、本発明のインク組成物をインクジェット記録用のイエローインクとして使用した印刷物は耐光性、耐湿性及び耐水性に優れ、マゼンタ、シアン及びブラック染料と共に用いることで耐光性、耐湿性及び耐水性に優れたインクジェット記録が可能である。更に印刷面は鮮明で理想に近いイエロー色であり、他のマゼンタ、シアンのインクと共に用いることで、広い可視領域の色調を色出しすることができる。従って、本発明のインク組成物はインクジェット記録用のイエローインク組成物として極めて有用である。

## 請求の範囲

## 1. 式(1)及び(2)



(式(1)及び(2)中、M及びLは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、有機アミンのカチオン又はアンモニウムイオンをそれぞれ示す)で表される化合物を含有する染料組成物。

2. 式(1)で表される化合物を90～20質量%、式(2)で表される化合物を10～80質量%含有する染料組成物。
3. 染料組成物中の無機塩含有量が1質量%以下である請求の範囲第1項又は第2項に記載の染料組成物。
4. 請求の範囲第1項又は第2項に記載の染料組成物をpH6～10の範囲で色素成分6～15質量%の水溶液に調整した染料液状組成物。
5. 請求の範囲第3項に記載の染料組成物をpH6～10の範囲で色素成分6～15質量%の水溶液に調整した染料液状組成物。
6. 請求の範囲第1項又は第2項に記載の染料組成物を含有することを特徴とする水性インク組成物。
7. 水及び有機溶剤を含有する請求の範囲第6項に記載の水性インク組成物。
8. 請求の範囲第3項に記載の染料組成物を色素成分で0.1～20質量%、水溶性有機溶剤を5～60質量%、インク調製剤を0～10質量%及び残部水から

なる水性インク組成物

9. インクジェット記録用である請求の範囲第6項に記載の水性インク組成物。
10. インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクとして請求の範囲第6項に記載の水性インク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法。
11. 被記録材が情報伝達用シートである請求の範囲第10項に記載のインクジェット記録方法。
12. 請求の範囲第9項に記載の水性インク組成物を含む容器が装填されたインクジェットプリンタ。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09671

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09B43/16, B41M5/00, B41J2/01, C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09B43/16, 62/09, B41M5/00, B41J2/01, C09D11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2002-285022 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 03 October, 2002 (03.10.02), (Family: none)	1-12
A	JP 5-155005 A (Canon Kabushiki Kaisha), 22 June, 1993 (22.06.93), (Family: none)	1-12
A	GB 1415558 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 26 November, 1975 (26.11.75), & DE 2351869 A & JP 49-60332 A & US 3945990 A	1-12
A	US 4661158 A (Canon Kabushiki Kaisha), 28 April, 1987 (28.04.87), & DE 3517891 A & JP 60-243175 A	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
20 November, 2002 (20.11.02)

Date of mailing of the international search report  
10 December, 2002 (10.12.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C09B43/16, B41M5/00, B41J2/01, C09D11/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C09B43/16, 62/09, B41M5/00, B41J2/01, C09D11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	JP 2002-285022 A(日本化薬株式会社)2002.10.03 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 5-155005 A(キャノン株式会社)1993.06.22(ファミリーなし)	1-12
A	GB 1415558 A(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED)1975.11.26 & DE 2351869 A & JP 49-60332 A & US 3945990 A	1-12
A	US 4661158 A(Canon Kabushiki Kaisha)1987.04.28 & DE 3517891 A & JP 60-243175 A	1-12

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 11. 02

国際調査報告の発送日

10.12.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

穴吹智子

4H

8413

電話番号 03-3581-1101 内線 3443